

CURABLE COMPOSITION AND ITS USE

Publication number: JP8127724 (A)

Publication date: 1996-05-21

Inventor(s): SASAKURA HIDEFUMI; SUZUKI TOMOKO; HIGUCHI TOSHIHIKO +

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD +

Classification:

- **International:** C09K3/10; C08L101/00; C08L101/10; C09D201/02; C09D201/10; C09K3/10; C08L101/00; C09D201/02; (IPC1-7): C08L101/10; C09D201/10; C09K3/10

- **European:**

Application number: JP19940268972 19941101

Priority number(s): JP19940268972 19941101

Abstract of JP 8127724 (A)

PURPOSE: To obtain a curable compsn. which gives a cured item having a surface hardly attracting dust by compounding a specific org. polymer and a polymer of a polyfunctional hydrolyzable silane compd. as the essential components. **CONSTITUTION:** This compsn. contains as the essential components an org. polymer having at least one reactive silyl group in the molecule and a polymer of a polyfunctional hydrolyzable silane compd. and is useful as a sealant and a coating agent. The org. polymer favorably is a deriv. of a polymer, such as of a polyether, a polyester, polyisobutylene, polychloroprene, or polybutadiene, a deriv. of a polyether being more favorable and a polyoxypropylene compd. having a reactive silyl group at the molecular end being the most favorable. Pref. examples of the silane compd. are methyltrimethoxysilane and tetramethoxysilane.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-127724

(43)公開日 平成8年(1996)5月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/10	L T B			
C 0 9 D 201/10	P D P			
C 0 9 K 3/10	G			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-268972	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成6年(1994)11月1日	(72)発明者	笹倉 英史 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	鈴木 智子 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	樋口 俊彦 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 硬化性組成物およびその用途

(57)【要約】

【構成】末端に反応性シリル基を有するポリオキシプロピレン、および、テトラエトキシシラン等の多官能加水分解性シラン化合物の多量体、を必須成分とする硬化性組成物、該硬化性組成物からなるシーリング剤、および、該組成物を基材に塗布し、硬化させたことにより得られる被覆物。

【効果】防汚性が高い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を有する有機重合体(A)、および多官能加水分解性シラン化合物の多量体(B)、を必須成分とする硬化性組成物。

【請求項2】請求項1の硬化性組成物からなるシーリング剤。

【請求項3】請求項1の硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させたことにより得られる被覆物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は塵つき性能等が改善された硬化性組成物、該硬化性組成物からなるシーリング剤および該硬化性組成物を用いる被覆物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、変成シリコン系樹脂として知られるような、末端に反応性シリル基を有する有機重合体の硬化反応を利用して、シーリング剤、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。そのような反応性シリル基を有する重合体は、例えば特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報、特公昭61-18582号公報などに提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のシーリング剤は屋外で使用した場合、特に、表面に塵等の汚れが付着しやすいという問題があった。したがって、表面の汚れを水拭き等の操作で除去しなければならぬメンテナンスの低減が課題であった。本発明は表面の塵つき性を軽減できる硬化性組成物、該硬化性組成物からなるシーリング剤および硬化性組成物を用いる被覆物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を有する有機重合体(A)、および多官能加水分解性シラン化合物の多量体(B)、を必須成分とする硬化性組成物、該硬化性組成物からなるシーリング剤、および、該硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させたことにより得られる被覆物である。

【0005】本発明において使用される、「分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を含有する有機重合体」(以下、単に「有機重合体(A)」という)は、ポリエーテル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリイソブチレン系重合体、ポリクロロブレン系重合体、ポリブタジエン系重合体等の誘導体であることが好ましく、ポリエーテル系重合体の誘導体であることが特に好ましい。

【0006】「分子内に少なくとも1つの反応性シリル基を含有するポリエーテル」(以下、単に「ポリエーテル(P)」という)は、例えば、特開平3-47825

号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-43449号公報、特開平3-79627号公報等に提案されている。

【0007】次にポリエーテル(P)の製造方法について説明するが、本発明の有機重合体(A)はポリエーテル(P)に限定されない。ポリエーテル(P)は、触媒の存在下、少なくとも1つの水酸基を有するヒドロキシ化合物等の開始剤にプロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドを反応させて製造されたポリオキシアルキレンの誘導体であることが好ましい。

【0008】触媒としては、アルカリ金属触媒、ボルフィリン錯体触媒、複合金属シアン化物錯体触媒等が挙げられる。複合金属シアン化物錯体触媒を使用することにより、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したポリオキシアルキレン重合体より M_w/M_n の値が低く、より高分子量で、より低粘度のポリオキシアルキレン重合体が得られるので好ましい。

【0009】複合金属シアン化物錯体としては特公昭46-27250号公報に記載のものが使用できる。特に亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび/またはアルコール錯体が特に好ましい。ここで、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)等が好ましく、錯体製造時の取扱いの容易さから特にグライムが好ましい。アルコールとしては特開平4-145123号公報記載のトータノールが好ましい。

【0010】ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましく、特に2~4が好ましい。具体的にはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキシレン化合物および/またはこれらの共重合体が挙げられる。

【0011】最も好ましくはポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールおよびポリオキシプロピレンテトラオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオール等のオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も好ましい。

【0012】反応性シリル基とは、シラノール基やケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有するケイ素含有基のように、湿分や硬化剤等により縮合反応を起こしポリエーテルの高分子量化を促進しうるものであり、

(1)により示される。

【0013】 $-SiX_aR^{3}_{3-a} \cdots (1)$

ただし、式(1)中、 R^3 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2または3である。

【0014】式(1)中の R^3 は炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基が好まし

く、メチル基、エチル基、プロピル基、プロベニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が特に好ましい。

【0015】式(1)中のXとしては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基が例示される。このうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましい基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロベニルオキシ基等である。

【0016】式(1)中のaは2または3であることが特に好ましい。

【0017】ポリエーテル(P)は、下記(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に反応性シリル基を導入して製造されるものが好ましい。そのような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング剤、接着剤等に利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0018】(イ)オレフィン基を有するポリオキシアルキレン重合体と式(2)で示されるシラン化合物を、Pt等の第8族遷移金属の存在下で反応させる方法。

【0019】 $\text{HSiX}_a\text{R}^{3-a}\cdots(2)$
式(2)中、 R^3 、X、aは前記に同じ。

【0020】ここでオレフィン基を有するポリオキシアルキレン重合体を得る方法としては、オレフィン基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合等により結合させる方法あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテル等のオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法またはオレフィン基および水酸基を有する化合物を開始剤としてアルキレンオキシドを重合する方法等が挙げられる。

【0021】(ロ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(3)で示される化合物を反応させる方法。

【0022】 $\text{R}^{3-a}\text{SiX}_a-\text{R}^4-\text{NCO}\cdots(3)$
式(3)中、 R^3 、X、aは前記に同じ、 R^4 は炭素数1~17の2価炭化水素基。

【0023】式(3)で示される化合物としては化1の化合物を示しうる。

【0024】

【化1】 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$ 、
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiNCO}$ 、

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ 。

【0025】(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(4)で示されるシラン化合物のW基を反応させる方法。

【0026】 $\text{R}^{3-a}\text{SiX}_a-\text{R}^4-\text{W}\cdots(4)$
式(4)中、 R^3 、 R^4 、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。

【0027】(ニ)上記に述べた方法により得たオレフィン基を有するポリオキシアルキレン重合体のオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(4)で示されるシラン化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0028】反応性シリル基数は全分子平均で1分子当たり1.0個以上であることが好ましい。

【0029】また、ポリエーテル(P)は重合性不飽和基含有モノマーの重合体が分散してなるポリマー分散ポリエーテルでもよい。

【0030】本発明における有機重合体(A)としては、数平均分子量1000~50000、特に5000~30000の有機重合体が好ましい。有機重合体

(A)の数平均分子量が1000より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が5000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度が著しく高くなり、実用性が低くなる。数平均分子量は特に8000~30000が好ましい。

【0031】多官能加水分解性シラン化合物は1個のケイ素原子に加水分解性基が2~4個直接結合した基を有する化合物である。「多官能加水分解性シラン化合物の多量体(B)」(以下、単に「多量体(B)」という)はこの化合物を縮合により多量化したものである。

【0032】加水分解性基としては、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシ基、アミノキシ基、アミド基、ケトオキシム基、イソシアネート基、ハロゲン原子等が例示される。好ましくはアルコキシ基であり、その炭素数は4個以下、特に1~2個が好ましい。

【0033】多官能加水分解性シラン化合物の官能基数は2~4であり、特に3~4が好ましい。好ましい多官能加水分解性シラン化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のシラン化合物が挙げられる。

【0034】多量体(B)は、硬化性組成物中でゲル状生成物を生成しない多量化度のものである。ここで、多量化度とは多官能加水分解性シラン化合物の縮合分子数を意味する。多量体には直鎖状、分枝状、環状、網目状

構造を持つものがあり、通常は直鎖状構造を持つものまたは直鎖状構造を持つものに分枝状、環状、網目状構造を持つものが含まれている混合物であると考えられる。本発明で用いる多量体(B)はこれらの構造を持つものをそれぞれ単独で使用してもよくあるいはこれらの構造を持つものの混合物として使用してもよい。

【0035】好ましい多量体(B)としては、テトラアルコキシシランの多量体が挙げられる。これを直鎖状構造を持つものとして示せば、一般式 $\text{RO}(\text{Si}(\text{OR})_2\text{O})_n\text{R}$ で表される。

【0036】一般式中、nは多量体の多量化度を表す。通常入手できる多量体はnが異なる多量体の混合物であり、その多量化度は平均したnで表される。好ましいnは2~10であり、特に2~8が好ましい。nが大きいものはその粘度が大きくなりすぎ、硬化性組成物の調合が難しくなるため好ましくない。

【0037】一般式中、Rとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が例示される。アルコキシ基の加水分解性、縮合性等の面から、Rがメチル基であるテトラメトキシシランの多量体またはRがエチル基であるテトラエトキシシランの多量体が好ましい。また複数のRは1分子中で異なってもよい。

【0038】市販の多量体(B)としては、三菱化学製のMKCシリケートMS51、MS56、MSEP2、コルコート製のメチルシリケート51、エチルシリケート40、40T、48、N103X、HAS-10、マツモト交商製のオルガチックSSIシリーズ、多摩化学製のエチルシリケート40、45等が挙げられる。

【0039】多量体(B)には、多官能加水分解性シラン化合物の縮合度を高くするために多官能加水分解性シラン化合物に乳酸、塩酸等の有機酸、無機酸を添加することもできる。よって、多量体(B)はそのような酸を微量含んでいてもよい。

【0040】本発明の硬化性組成物には、湿気による硬化を促進させるために、反応性シリル基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。硬化促進触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ビスマストリス-2-エチルヘキサノエート、オクチル酸錫およびジブチル錫ジラウレート等のカルボン酸塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキサノエート等のアミン塩、並びに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。

【0041】また本発明の硬化性組成物にはさらに貯蔵安定性を改良するために脱水剤を添加してもよい。脱水剤としては、オルトギ酸アルキル類、ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物等を使用しうる。

【0042】本発明の硬化性組成物にはさらに必要であ

れば、充填剤、可塑剤等を含有しうる。充填剤としては公知の充填剤が使用でき、具体的には、フェームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ひまし油およびガラスバルーン等の充填剤、石綿、ガラス繊維およびフィラメント等の繊維状充填剤が使用できる。

【0043】可塑剤としては、公知の可塑剤が使用でき、具体的にはフタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸オクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル、ペンタエリスリトールエステル等のグリコールエステル類、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0044】本発明の硬化性組成物は、さらに公知の種々の添加剤等を含有しうる。添加剤としては、エポキシシラン、メルカプトシラン、エポキシ樹脂等の接着性付与剤、顔料、各種老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0045】本発明の硬化性組成物は多量体(B)を含有することにより、親水性が向上しており、そのため、該硬化性組成物が硬化してなる硬化物の表面は、雨との親和性が向上している。よって、雨が降った場合、表面の雨の流れ面が均一となり、塵を雨により流しだすことができ、塵つき性を軽減できるものと考えられる。

【0046】本発明はまた、上記硬化性組成物からなるシーリング剤である。本発明の硬化性組成物は、室温で湿分存在下で硬化し、ゴム弾性体となるので、特に弾性シーリング剤として使用することが好ましい。シーリング剤として使用した場合、該組成物が硬化してなる硬化物表面は塵つき性の軽減の効果が高く、防汚性が高いという利点を有する。

【0047】本発明は、また上記硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させたことにより得られる被覆物である。本発明の硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させたことにより得られる被覆物は、塵つき性の軽減の効果が高く、防汚性が高いため、メンテナンスの低減を図ることができる。よって、特に防汚性が必要とされる基材の表面に本発明の硬化性組成物を被覆し、被覆物とすることにより、基材の防汚性を図ることができる。基材としては、金属板、合成樹脂製の板やシート、本発明の硬化性組成物以外のシーリング剤を硬化してなる硬化物等が挙げられる。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例(例1~5、例8~1

1) および比較例(例6~7、例12~13)により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0049】[製造例1] 分子量1000のジエチレングリコール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量10000のポリオキシプロピレングリコールを得た。これにイソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端の水酸基をメチルジメトキシシリル基に変換し、1分子当たり平均1.2個の反応性シリル基を有する有機重合体(P1)を得た。

【0050】[製造例2] 分子量1000のジエチレングリコール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量17000のポリオキシプロピレングリコールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、塩化アリルを加えて末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.6個の反応性シリル基を有する有機重合体(P2)を得た。

【0051】[製造例3] 分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、平均分子量15000のポリオキシプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、塩化アリルを加えて末端水酸基をアリルオキシ基に変換した。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.8個の反応性シリル基を有する有機重合体(P3)を得た。

【0052】[製造例4] 平均分子量4000のポリオキシプロピレングリコールに粉末苛性ソーダを混合した後、ブロモクロロメタンと反応させ、さらに塩化アリルと反応させて、末端水酸基をアリルオキシ基とした。さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、有機重合体(P4)を得た。この有機重合体のポリオキシプロピレングリコール換算の平均分子量

は11000であった。

【0053】[製造例5] テトラエトキシシランを加水分解して、テトラエトキシシランの多量体である平均分子量744のシラン化合物(B1)を得た。

【0054】[製造例6] テトラメトキシシランを加水分解して、テトラメトキシシランの多量体である平均分子量390のシラン化合物(B2)を得た。

【0055】[例1~7] 有機重合体P1~P4の100部(重量部、以下同じ)に対し、フタル酸ジオクチル50部、炭酸カルシウム120部、酸化チタン10部、水添ヒマシ油3部、ビニルトリメトキシシラン3部、フェノール系酸化防止剤1部、アミノシラン2部および表に示したシラン化合物B1またはB2を5部、シリコン樹脂用硬化触媒としてジブチル錫ジラウレート2部を湿分の入らない条件下で混練し硬化性組成物を得た(例1~5)。

【0056】また、シラン化合物B1~B2を配合しない他は同様にして硬化性組成物を得た(例6)。さらにシラン化合物B1~B2の代わりに、テトラエトキシシラン(シラン化合物(B3))5部を添加した硬化性組成物を得た(例7)。

【0057】これらの組成物は、湿気にさらすことにより直ちに硬化を開始して良好なゴム弾性体に変化した。各硬化性組成物の組成並びに硬化物を屋外に暴露して3ヵ月後の表面汚染性を評価した結果を表1に示す。表面汚染性の評価は○を良好、×を不良とした。

【0058】[例8~13] 例2、例4で得た硬化性組成物を表2に示す基材に2mmの厚さで塗布し、湿気にさらしたところ、直ちに硬化を開始し、硬化物が基材表面に強固に接着した被覆物を得た。該被覆物をさらに屋外に暴露して3ヵ月後の表面汚染性を評価した結果を表2に示す。例12~13は比較のため、硬化性組成物で被覆しない、基材イ、ロの表面汚染性を見たものである。基材イはアルミニウム板を、基材ロはポリ塩化ビニルシートを示す。表面汚染性の評価は上記と同様である。

【0059】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7
有機重合体	P1	P2	P3	P4	P2	P2	P2
シラン化合物	B1	B1	B1	B1	B2	—	B3
表面汚染性	○	○	○	○	○	×	×

【0060】

【表2】

例	8	9	10	11	12	13
硬化性組成物	例2	例2	例4	例4	—	—
基材	イ	ロ	イ	ロ	イ	ロ
表面汚染性	○	○	○	○	×	×

【0061】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物を硬化してなる硬化物や硬化性組成物を基材に塗布し、硬化させたことに

より得られる被覆物の表面は汚れ防止性がきわめて向上している。